

CATALYST FOR HIGH MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

Publication number: JP2000003712
Publication date: 2000-01-07
Inventor: TADA TOMOYUKI; INOUE MASAHICO
Applicant: TANAKA PRECIOUS METAL IND; WATANABE MASAHIRO
Classification:
- international: *B01J23/46; H01M4/90; B01J23/46; H01M4/90;* (IPC1-7): H01M4/90; B01J23/46
- European:
Application number: JP19980167982 19980616
Priority number(s): JP19980167982 19980616

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2000003712**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for platinum/ruthenium high molecular solid electrolyte fuel cell having superior carbon monoxide catalyst poisoning resistance, while carrying the platinum particles or the ruthenium particles in the close condition without aggregating. SOLUTION: In this catalyst for high molecular solid electrolyte fuel cell carrying platinum and ruthenium, the ratio of the platinum to ruthenium to be carried is set at 2 to 4:8 to 6 (mol ratio). Especially, platinum : ruthenium = 4 : 6 is preferable. When both the noble metal particles are carried in the alloy condition while making them come approach close to each other, carbon monoxide catalyst poisoning resistance of the catalyst is further improved. As a carrier, carbon powder including pores having a diameter at 60 angstroms or less at 20% or more with respect to all the pores and having a specific surface area of 600-1,200 m²/g is used.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-3712
(P2000-3712A)

(43) 公開日 平成12年 1 月 7 日 (2000. 1. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	M 4 G 0 6 9
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M 5 H 0 1 8

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-167982

(22) 出願日 平成10年 6 月16日 (1998. 6. 16)

(71) 出願人 000217228
田中貴金属工業株式会社
東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号

(71) 出願人 000218166
渡辺 政廣
山梨県甲府市和田町2421番地の 8

(72) 発明者 多田 智之
神奈川県平塚市新町 2 番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 井上 昌彦
神奈川県平塚市新町 2 番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用触媒

(57) 【要約】

【解決課題】 白金粒子またはルテニウム粒子が凝集することなく近接した状態で担持され、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた白金／ルテニウム高分子固体電解質型燃料電池用触媒を提供すること。

【解決手段】 本発明は白金とルテニウムを担持した高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、担持する白金とルテニウムとの比率が2～4：8～6（モル比）であることを特徴とする。特に、この比率は白金：ルテニウム＝4：6とするのが好ましい。また、両貴金属粒子を更に近接させて合金化した状態で担持させたとき、触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性は更に向上することとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体に白金とルテニウムとが担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、白金とルテニウムとが2～4：8～6（モル比）の比率で担持されていることを特徴とする高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項2】 担体は、直径60オングストローム以下の細孔を全細孔に対して20％以下の割合で有し、比表面積が600～1200m²/gの炭素粉末である請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【請求項3】 担体上の白金とルテニウムとが合金化した状態で担持されている請求項1または請求項2記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子固体電解質型燃料電池用触媒、特に、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた白金とルテニウムが複合的に担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子固体電解質型燃料電池は、リン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度が取り出せることから、電気自動車や宇宙船用の電源として注目されている。

【0003】高分子固体電解質型燃料電池は、水素極（アノード）と空気極（カソード）とが高分子固体電解質を挟持する層構造を有する。また、この水素極、空気極両電極は貴金属が担持された触媒と固体電解質との混合体よりなる。この構成において、水素極に供給された水素ガスは、電極中の細孔を通過して触媒に達し、触媒により電子を放出して水素イオンとなる。水素イオンは電極中の電解質及び両電極間の固体電解質を通じて空気極に達し、空気極に供給された酸素と外部回路より流れ込む電子と反応して水を生じる。一方、水素より放出された電子は電極中の触媒担体を通して外部回路へ導き出され、外部回路より空気極へ流れ込む。この結果、外部回路では水素極から空気極へ向かって電子が流れ電力が取り出されることとなる。

【0004】ところで、水素極へ供給される水素としては、その取り扱い性や、エネルギー密度の観点から、メタノール等の液体燃料を改質して得られる水素が有望視されている。しかし、この改質によって得られる水素ガス中には微量の一酸化炭素が含まれており、これにより触媒被毒が生じるという問題がある。そして、この触媒被毒による失活が燃料電池の特性に悪影響を及ぼすこととなる。

【0005】白金とルテニウムが複合的に担持された触媒は、この触媒被毒の問題に対し優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を有する触媒として従来から知られている。この複合的な触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性については、

ルテニウムが親水性を有する物質であり、このルテニウムと結合したOH⁻が白金上に吸着した一酸化炭素を酸化、除去させることにより達成されるものと考えられている。従って、この複合的触媒において、ルテニウムの作用による耐一酸化炭素触媒被毒性を有効に発揮させるためには白金粒子とルテニウム粒子が可能な限り近接した状態で担持されていることが好ましい。

【0006】この白金／ルテニウム触媒について、特開平2-111440号公報は、還元剤としてメタノールを、反応促進剤として過酸化水素を用いて、白金化合物とルテニウム化合物の混合溶液からこれら貴金属イオンを還元させて、炭素粉体上に白金とルテニウムが1：1（モル比）の割合で担持されたメタノール燃料電池用触媒を開示する。

【0007】しかし、貴金属粒子は粒径がオングストロームオーダーの微小粒子であり、担体表面全域において白金及びルテニウム粒子が近接した状態で規則正しく配置させるのは極めて困難である。特に、白金とルテニウムとを同じ比率で触媒に担持させた場合、ルテニウムの偏析が局部的に生じ、担体上に白金粒子とルテニウム粒子が近接していない部分が生じることが予想される。そして、かかる場合、ルテニウム粒子が欠乏した領域では、耐一酸化炭素触媒被毒性が十分に発揮されることなく触媒の失活の問題が生じることとなり、高分子固体電解質型燃料電池用電極触媒として十分な特性を発揮できない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、白金粒子及びルテニウム粒子とが凝集することなく近接した状態で担持され、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた白金／ルテニウム高分子固体電解質型燃料電池用触媒を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、本発明は、白金とルテニウムとを担持した高分子固体電解質型燃料電池用触媒において、担持する白金とルテニウムの比率を2～4：8～6（モル比）とした。

【0010】本発明はルテニウムを従来法より高い比率で添加することで、ルテニウムが白金に近接する確率を向上させ、その結果として、白金粒子とルテニウム粒子とが近接した状態で担持されることを意図している。

【0011】そして、この白金とルテニウムの比率は、白金：ルテニウム＝4：6とするのが好ましい。白金粒子とルテニウム粒子とが近接した状態を容易に実現するとともに、燃料ガスの電極反応に対し活性を有する白金を減りすぎるのを避けるためである。そして、この比率で製造された白金／ルテニウム触媒は従来の白金とルテニウムを同じ比率で担持させた触媒と同等の触媒活性を有する。

【0012】また、高分子固体電解質型燃料電池用触媒

としての適用を考慮したとき、上記組成で白金及びルテニウムを担持する担体としては、請求項2記載のように、直径60オングストローム以下の細孔を全細孔に対して20%以下の割合で有し、比表面積が600～1200m²/gの炭素粉末であることが好ましい。

【0013】細孔分布について、直径60オングストローム以下の細孔の全細孔に対する割合を20%以下に制限するのは、直径60オングストローム以下の細孔には固体電解質が侵入することができないので、白金をこのような細孔に担持しても電極反応により発生した水素イオンが電極中の固体電解質に伝達されず、水素イオンが空気極に到達できないこととなるからである。即ち、担体の細孔分布をこのように制限することで、触媒の利用効率を確保することができる。

【0014】また、比表面積を600～1200m²/gの範囲とするのは、比表面積600m²/g以上の炭素粉末を用いると、貴金属粒子がより高い状態で分散することができる一方、比表面積1200m²/g以上の炭素粉末では60オングストローム以下の細孔が全細孔の20%以上を占めることとなるからである。即ち、比表面積を上記の範囲とすることで、触媒単位質量あたりの活性を向上させる一方、触媒の利用効率を確保することができる。

試料名	商品名	比表面積 (m ² /g)	触媒粒径 (Å)
A	クツェンブ*ラック EC	800	36
B	BLACK PEARLS 460	84	66
C	VULCAN XC72	254	53
D	BLACK PEARLS 1400	560	37
E	クツェンブ*ラック EC600JD	1270	36

【0020】また、これらの細孔分布を図1に示す。この図で示されるように請求項2に記載した本発明に係る触媒の担体となる炭素粉末Aは、他の炭素粉末と比して数十オングストロームオーダーの微小径細孔の全細孔に対する比率が低い。

【0021】本実施形態では、触媒の製造は、予め上記炭素粉末に白金を担持させた白金触媒を作製し、これをルテニウム化合物水溶液に浸漬し、さらに還元剤を添加して、ルテニウムイオンを還元、担持させた触媒を含む溶液を濾過後、乾燥させることにより行った。その詳細は以下の通りである。

【0022】【白金触媒の調整】 1. 5%の白金を含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液4500gにA～Eの炭素粉末を100g混合させ攪拌後、還元剤として98%エタノール550ml添加した。この溶液を沸点（約95℃）で6時間、攪拌、混合し、白金を炭素粉末に担持させた。

【0023】【ルテニウムの析出】 8. 232%のルテニウムを含有する塩化ルテニウム溶液35.96g（ル

【0015】本発明に係る、白金とルテニウムの2種の金属を複合的に担持させた高分子固体電解質型燃料電池用触媒は、請求項3記載のように、両貴金属が合金化した状態である方が耐一酸化炭素触媒被毒性に優れる。

【0016】この白金とルテニウムとが合金化した触媒は、触媒に熱処理を施すことで製造することができる。そして、この熱処理による合金化は600℃～900℃の範囲で行うのが好ましい。600℃以下では貴金属粒子の合金化が不完全である一方、900℃以上では触媒粒子の凝集が進んで粒径が過大となり、触媒の活性に影響を与えるからである。

【0017】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適な実施例を比較例と共に示す。

【0018】担体には、比較例を含めて、細孔分布、比表面積の異なる種々の炭素粉末中から表1に示す5種類の炭素粉末を用いた。表1ではこれらの担体の比表面積及び後述する方法にて触媒としたときの粒子径を示した。これらの担体の特性については、細孔径はガス吸着法により、また、比表面積は、BET1点法にて測定した。

【0019】

【表1】

テニウム：2.96g）に水710mlを添加し、混合、攪拌した後、上記白金触媒9.5g（白金：3.8g）を浸漬させた。さらに95%エタノール65mlを添加し、この混合溶液を沸点（約95℃）で6時間、攪拌させて反応させた。反応終了後、ろ過、洗浄して60℃で乾燥させて触媒を得た。

【0024】本実施形態は、白金とルテニウムを4：6の比率で担持させた場合であるが、この比率は、混合溶液中のルテニウム含有量、即ち、塩化ルテニウム水溶液の量により容易に制御することができる。

【0025】【熱処理】白金とルテニウムの合金化熱処理は、50%水素ガス（窒素バランス）中で、0.5～1時間900℃に保持することにより行った。

【0026】

【実験例1】以上の製造方法により製造した白金／ルテニウム触媒について、水素極側ハーフセルの電池性能の評価を行った。測定は、100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中で行っている。その測定結果を図2に示す。図2では、縦軸に電流密度500mA/cm²に

おける分極値を、横軸には白金とルテニウムの比率をとり各比率で作製された電極触媒の分極値をプロットした。

【0027】図2で示されるように、本発明である白金とルテニウムの比率が2～4：8～6（モル比）で作製された電極触媒は、白金：ルテニウム＝1：1の触媒とほぼ同等の性能を有することがわかった。即ち、白金の比率を減少させても電極性能に大きな影響を及ぼさないことがわかった。

【0028】

【実験例2】上記A～Eの担体を基に作製した触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性を検討した。各触媒を用いてシングルセル燃料電池を作製し、燃料ガスを100％水素から一酸化炭素混合ガス（75％水素＋25％二酸化炭素＋100ppm一酸化炭素）に切り替えたときの電位の落ち込みを比較することにより行った。その結果を表2に示す。表2から本発明に係る担体Aより製造した触媒は低下電位が最も低く、優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を有することがわかった。

【0029】

【表2】

試料名	低下電位 (mV)
A	75
B	265
C	140
D	90
E	450

【0030】

【実験例3】次に、熱処理による合金化の影響について検討した。まず、乾燥後の熱処理を行わない触媒と、900℃で熱処理を行った触媒について水素極側ハーフセル電池性能の評価を行った。評価は前記と同様、100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中における水素極の分極値の測定により行った。その測定結果を図3に示す。図3では、縦軸に分極値を、横軸には電流密度値をとり各電流密度における分極値をプロットした。

【0031】図3で示されるように、熱処理を行った触媒ではいずれの電流密度においても分極値は低く、本発

明にかかる触媒は、熱処理を行うことで未処理のものに比べ、更に優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を発揮することがわかった。

【0032】

【実験例4】そこで、熱処理温度の影響について検討した。その測定結果を図4に示す。図4では、縦軸に分極値を、横軸には熱処理温度をとり各温度で作製された電極触媒の、電流密度500mA/cm²における水素極の分極値をプロットした。また、比較は30％担持した場合と50％担持した場合の2種類について行った。

【0033】図4から30％担持の場合は、熱処理温度の上昇と共に分極値の減少が見られ触媒性能の向上が見られる。即ち、熱処理温度の上昇と共に合金化が進んでいることがわかった。しかし、50％担持の場合は、分極値は700℃近傍で極小となるが、その後熱処理温度の上昇と共に分極値が増大、性能の低下が見られた。これは、担持率が大きい場合、熱処理温度が高温となると貴金属粒子の凝集が生じたためと考えられる。以上の結果から、本発明の複合触媒においては、600℃～900℃の熱処理が適当であることがわかった。

【0034】

【発明の効果】以上のように、白金とルテニウムの担持比率を2～4：8～6（モル比）とすることで、担体上で白金とルテニウムとが近接した状態を容易に実現することが可能となる。そして、これにより、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた高分子固体電解質型燃料電池用触媒を得ることができる。また、本発明の触媒は熱処理を施すことで、担持された複合金属を合金化させることができ、更に高い耐一酸化炭素触媒被毒性を有する触媒を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態で用いた炭素粉末の細孔分布を示すグラフである。

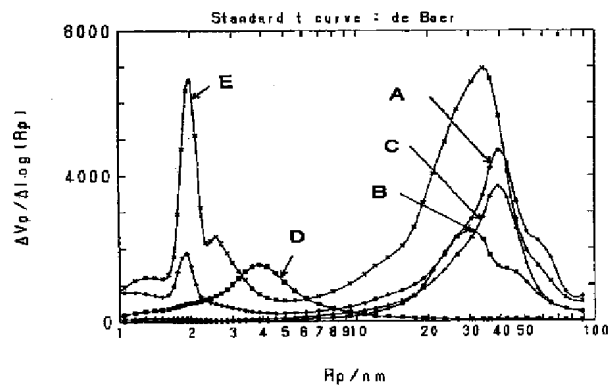
【図2】異なる白金／ルテニウム比で担持させた複合触媒の水素極ハーフセル電池性能の比較を示すグラフである。

【図3】熱処理の有無による電池性能の違いを比較して示すグラフ。

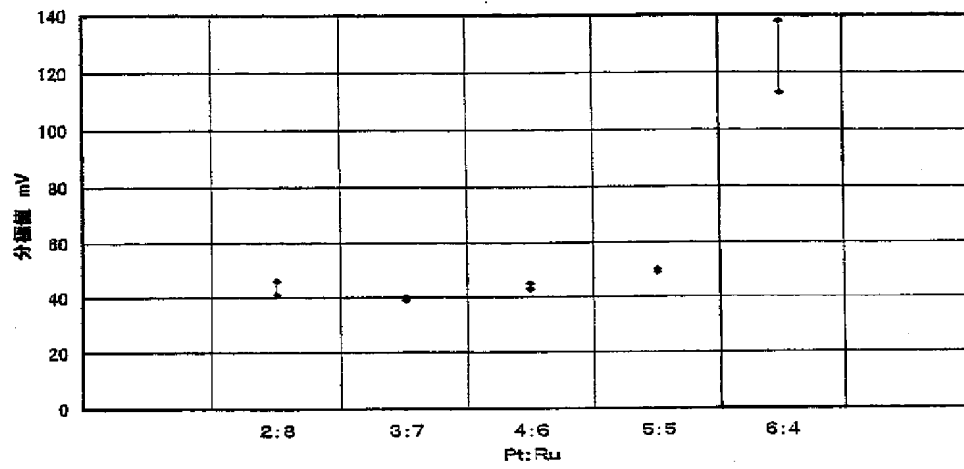
【図4】合金化熱処理温度の電池性能の違いを比較して示すグラフ。

(5) 特開2000-3712 (P2000-37;

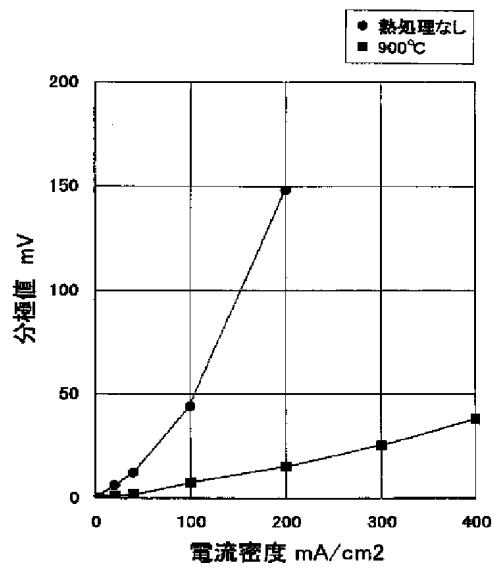
【図1】



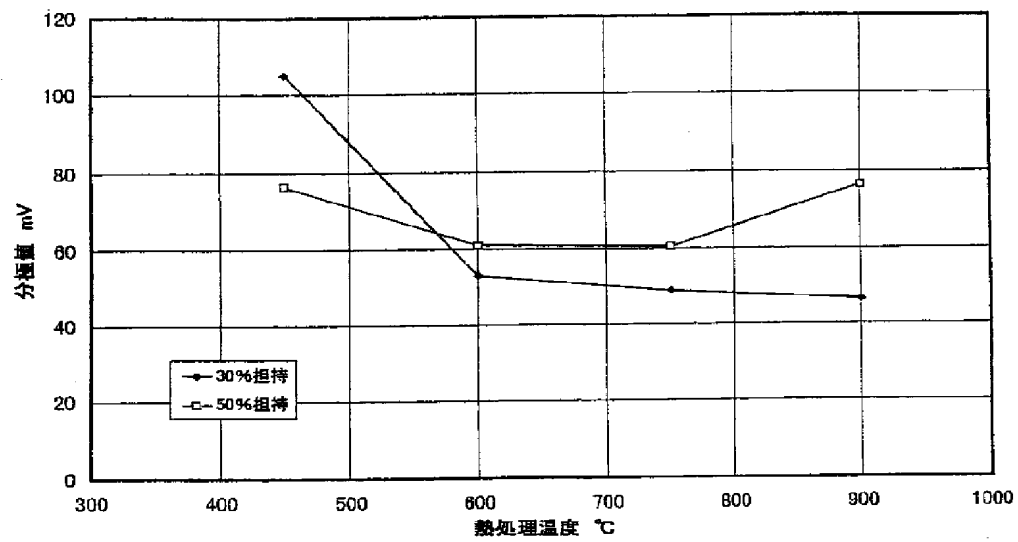
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA12 BA08A
BA08B BB02A BB02B BC70A
BC70B BC75A BC75B CC32
DA05 EA01Y EB18Y EC04X
EC05X EC11X EC12X EC13X
EC14X EC18X EC18Y EC19
EC28 ED07 FA01 FB30 FC08
5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 EE03
EE05 HH01 HH02 HH05